

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-137700

(P2003-137700A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 3 0 B 29/48		C 3 0 B 29/48	4 G 0 7 7
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	D 5 F 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-330193(P2001-330193)

(22) 出願日 平成13年10月29日 (2001. 10. 29)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉱マテリアルズ

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 山本 哲也

高知県高知市丸池町1-1-21-B102

(72) 発明者 荒川 篤俊

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社日鉱マテリアルズ戸田工場内

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒船 博司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Z n T e系化合物半導体単結晶および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 発光特性の良い半導体装置を得るために有効な、欠陥密度が小さく高キャリア濃度のZ n T e系化合物半導体単結晶および該Z n T e系化合物半導体を基体として有する半導体装置を提供する。

【解決手段】 Z n格子位置を占める元素で、Z n格子位置を占めたときのエネルギーがZ n格子位置に空孔を形成したときのエネルギーよりも安定であるドーパント元素をドーピングしてZ n T e系化合物半導体単結晶を形成するようにした。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn格子位置を占める元素で、Zn格子位置を占めたときのエネルギーがZn格子位置に空孔を形成したときのエネルギーよりも安定である元素からなる第1のドーパントがドーピングされていることを特徴とするZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項2】 前記第1のドーパントは、AgまたはCuの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項3】 前記第1のドーパントと、Te格子位置を占め導電型をp型に制御する元素からなる第2のドーパントと、がドーピングされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項4】 前記第2のドーパントは、N、P、Asのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項3に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項5】 p型キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、かつキャリア移動度が $40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項3または請求項4に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項6】 抵抗が $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載のp型ZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項7】 前記第1のドーパントと、導電型をn型に制御する元素からなる第3のドーパントと、がドーピングされていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項8】 前記第3のドーパントは、Al、Ga、In、Clのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項7に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項9】 n型キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、かつキャリア移動度が $130 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項7または請求項8に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項10】 抵抗が $0.05 \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項9に記載のZnTe系化合物半導体単結晶。

【請求項11】 請求項1から請求項10のいずれかに記載のZnTe系化合物半導体単結晶を基体として有することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の材料に適した欠陥密度の少ないZnTe系化合物半導体単結晶およびそれを基体として有する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、II-VI族化合物半導体単結晶は、例えば発光ダイオード等の青色や緑色光の発光素子に利用できる材料として期待されている。

2

【0003】例えば、GaAs基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層ものZnSe系の混晶薄膜を成長させたZnSe系化合物半導体単結晶を用いてpn接合型のダイオードが作製されている。この場合、ZnSe系化合物半導体単結晶は、熱平衡状態ではp型半導体の制御が困難であると考えられているため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記方法で得られたp型ZnSe系化合物半導体単結晶は、ドーパントの活性化率（ドーピングしたドーパントがキャリアとして有効に活性化する割合）が低く、発光素子に利用するのに十分に低抵抗な結晶とはならなかった。また、結晶中にドーパントを導入することに伴いドーパントの活性化を阻害する欠陥も同時に結晶内に導入されるため、それらの欠陥により結晶性が低下してしまった。このため、p型ZnSe系化合物半導体単結晶を利用して信頼性の高い発光ダイオードを作製することは困難であった。

【0005】一方、ZnTe系の材料を用いたp型半導体単結晶は特殊な装置を用いることなく比較的容易に作製することができる。しかしながら、ZnSe系化合物半導体単結晶の場合と同様に欠陥の制御が難しいために、p型ZnTe系化合物半導体単結晶を利用した信頼性の高い発光素子を開発するに至っていない。

【0006】本発明は、発光特性の良い半導体装置を得るために有効な、欠陥密度が小さく高キャリア濃度のZnTe系化合物半導体単結晶および該ZnTe系化合物半導体を基体として有する半導体装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するためになされたものであり、Zn格子位置を占める元素で、Zn格子位置を占めたときのエネルギーがZn格子位置に空孔を形成したときのエネルギーよりも安定である第1のドーパント元素をドーピングされているZnTe系化合物半導体単結晶である。すなわち、前記第1のドーパントの構成元素がZn格子位置を占めるようにして、前記Zn格子位置に空孔が存在する場合よりもエネルギー的に安定させたZnTe系化合物半導体単結晶である。

【0008】具体的には、前記第1のドーパントとしては第1(1A)族元素または第11(1B)族元素が適しており、例えば、Ag、Cu、Li、Naの少なくとも1つをZnTe系化合物半導体単結晶にドーピングすればよい。しかし、実用的にはLi、Naを高純度で結晶中にドーピングすることは困難なので、第1のドーパントとしてはAg、Cuが適しており、さらにエネルギー的にAgの方がより適している。

【0009】なお、ZnTe系化合物とは、第12(2

(3)

3

B) 族元素のうち少なくともZnと、第16 (6B) 族元素を含み、Znの空孔欠陥が出来やすいIII-VI族化合物であることを意味する。

【0010】また、前記第1のドーパントと、Te格子位置を占め導電型をp型に制御する元素からなる第2のドーパントと、を同時にドーピングすることにより、結晶性に優れたp型ZnTe系化合物半導体を作製することができる。例えば、前記第2のドーパントは、Te格子位置を占める元素であるN、P、Asのうち少なくとも1つを含むようにするのが望ましい。

【0011】このようにして作製されたp型ZnTe化合物半導体は、p型キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、かつキャリア移動度が $40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、抵抗が $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 以下となる。

【0012】一方、前記第1のドーパントと、導電型をn型に制御する元素からなる第3のドーパントと、を同時にドーピングすることにより、結晶性に優れたn型ZnTe系化合物半導体を作製することができる。この場合、例えば、前記第3のドーパントは、Al、Ga、In、Clのうち少なくとも1つを含むようにするのが望ましい。ただし、第1のドーパント濃度よりも第3のドーパント濃度の方が高くなるようにする必要がある。

【0013】このようにして作製されたn型ZnTe化合物半導体は、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、かつキャリア移動度が $130 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であり、抵抗が $0.05 \Omega \cdot \text{m}$ 以下となる。

【0014】上述したように、Ag、Cu等のZn格子位置を占める元素を第1のドーパントとしてZnTe系化合物半導体単結晶にドーピングすることにより、Znの空孔欠陥が発生するのを抑制して、空孔欠陥密度およびZn空孔に起因する複合欠陥密度が小さいZnTe系化合物半導体単結晶を得ることができる。したがって、得られたZnTe系化合物半導体単結晶は非常に良好な結晶性を有しているので、信頼性の高い発光素子を作製することが可能となり、半導体装置の長寿命化の実現が期待できる。

【0015】また、この方法が有効なZnTe系化合物半導体としては、ZnTe、ZnMgTe、ZnMnTe、ZnCdTe、ZnBeTe、ZnMgSeTe、ZnBeMgTe、ZnCdSeTe等がある。

【0016】また、本発明は、ZnTe系化合物半導体単結晶の場合に限らず、CdTe系化合物半導体単結晶、BeTe系化合物半導体単結晶においても有効であり、第1のドーパントとしてAgまたはCuをドーピングすることにより、Cd空孔またはBe空孔に起因する欠陥の発生を効果的に抑制することができる。

【0017】また、これらのZnTe系化合物半導体単結晶は、ブリッジマン法や縦型除冷法 (VG F法) 等のバルク結晶成長方法やZnTe基板上に分子線エピタキシャル成長 (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法、ま

4

たは、化学気相成長法 (CVD法: Chemical Vapor Deposition)、特に、有機金属気相成長 (MOCVD: Metal-organic Chemical Vapor Deposition) 法により形成することができる。

【0018】以下に本発明の詳細について具体的に説明する。従来は、p型ZnTe化合物半導体単結晶を作製する場合、Te格子位置に入るP、As、N等の第15 (5B) 族元素をp型ドーパントとして用いて、前記p型ドーパントのみを結晶中にドーピングするのが一般的であった。また、高キャリア濃度をの半導体単結晶を得たい場合は、前記p型ドーパントのドーピング量を増加する方法が採られ、例えば、MBE法によりラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて活性化されたN (p型ドーパント) を多量にドーピングするようにしていた。

【0019】しかし、Te格子位置を占めたNはエネルギー的にそれ程安定ではないために、結晶中の欠陥密度が増大してしまうという問題が生じた。そして、このようなZnTe系化合物半導体結晶を基体とした発光素子の信頼性に悪影響を及ぼしてしまった。

【0020】このように、従来方法では、結晶欠陥密度を増大させることなく高キャリア濃度を有するp型ZnTe化合物半導体単結晶を作製することは困難であり、高キャリア濃度を追求すると結晶欠陥密度が増大してしまい満足いくp型ZnTe化合物半導体を得ることができなかった。

【0021】そこで、本発明者等はドーピングについて研究を進めた結果、理論計算よりZnTe化合物半導体においてはZn格子位置が空孔となった場合にエネルギー的に安定化することを見出した。さらに、ZnとTeの結合エネルギーが低いためにZn空孔は格子間を比較的容易に拡散して、空孔の拡散による複合欠陥が生成されやすいことを突き止めた。

【0022】つまり、p型ZnTe化合物半導体は、p型ドーパントとしての第15 (5B) 族元素がTe格子位置を占めるとともにZn空孔が発生し、Zn空孔の発生に起因して複合欠陥が生成されるために結晶欠陥密度が増大して結晶性が低下することが判明した。

【0023】そこで、本発明者等はZn格子位置を、Zn空孔を形成するエネルギーよりもエネルギー的に安定な元素で占めることにより、Zn空孔の密度を低減できると考えた。そして、第15 (5B) 族元素からなるp型ドーパントに加えてZn格子位置を占める元素をドーパントとして注入する実験を行ったところ、前記元素がZn格子位置を占めた状態で安定化し、Zn空孔の密度を低減できることが判明した。また、Zn空孔の密度が低減されることにより、Zn空孔に起因する複合欠陥の生成が抑制され、結晶欠陥密度が小さくなったことも確認された。

【0024】ここで、Zn空孔を形成するエネルギーよ

(4)

5

りも安定なZn格子位置を占める元素としては、AgやCu等が適当であり、この元素をドーパントの一つとしてドーピングすることによりZn空孔に起因する欠陥を効果的に抑制できることが明らかとなった。

【0025】このように、Zn格子位置を占める元素であるAgまたはCuのうち少なくとも1元素を、窒素(N)等の導電性を制御するドーパントと同時にドーピングすることによりNを多量にドーピングしてもZn空孔の発生を抑制できるので、Zn空孔に起因する欠陥による悪影響を防止でき、高キャリア濃度の半導体単結晶を得ることができた。

【0026】また、Agはp型ドーパントとしての活性化エネルギーが若干高いためにp型ドーパントとして有効に働くことが確認された。つまり、p型ドーパントとしてN、As、Pのみを注入した場合に比較して、前記p型ドーパントと同時にAgをドーピングした場合の方が、キャリア濃度が高く、欠陥の少ないp型ZnTe半導体単結晶が得られた。

【0027】また、n型ZnTe化合物半導体を作製する際に、n型ドーパントとしてAl、Ga、In、Cl等をドーピングすると同時に、前記n型ドーパントよりも低濃度のAgまたはCuを同時にドーピングすることにより、キャリア濃度が高く、欠陥の少ないn型ZnTe半導体単結晶が得られることも確認できた。

【0028】本発明は、上記知見をもとに完成されたもので、ZnTe化合物半導体単結晶を作製する際に、AgやCu等のZn格子位置を占める元素を、導電性を制御するためのドーパントと同時にドーピングすることにより、Zn空孔の発生を抑制し、欠陥密度の低いZnTe化合物半導体単結晶が得られるようにしたものである。

【0029】

【発明の実施の形態】本実施の形態は、本発明に係る半導体素子としての発光ダイオードの一例であり、p型ZnTe基板上にMBE法により各層をエピタキシャル成長させて、シングルヘテロpn接合を形成したZnTe系化合物半導体を基体とする発光ダイオードの例である。

【0030】なお、p型ZnTe化合物半導体層のドーパントとしてAgとNを用い、n型ZnTe化合物半導体層のドーパントとしてAlとAgを用いた。

【0031】まず、p型ZnTe基板上に、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるようにAgとNをドーピングしてp型ZnTeバッファ層を $2.0 \mu\text{m}$ 形成した。このとき、半導体原料であるZn源としては高純度Znメタルを用い、Te源としては高純度Teメタルを用い、Agドーパントとしては高純度Agメタルを用い、窒素源としてはラジカル活性化窒素を用いた。

【0032】次に、前記p型ZnTeバッファ層上に、

6

キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるようにAgとNをドーピングしたZnTe活性層を $1.0 \mu\text{m}$ 形成した。

【0033】次に、前記ZnTe活性層上に、AlとAgを同時にドーピングしてn型ZnMgSeTe化合物半導体層を $2.0 \mu\text{m}$ 形成した。このとき、n型ドーパント源としては高純度Alメタルを用い、Alのドーピング量は結晶中のキャリア濃度が $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になる量とし、Agのドーピング量はAlのドーピング量の約半分の量とした。

【0034】次に、n型ZnMgSeTe層上に、キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるようにAlとAgをドーピングしてn型ZnTeコンタクト層を厚さ $0.05 \mu\text{m}$ 形成した。

【0035】上記のようにして各層を形成した後、結晶成長装置から取り出し、ZnTe基板側に金電極を、n型ZnTeコンタクト層側にW(タングステン)電極を形成して発光ダイオードを作製した。

【0036】上記発光ダイオードに通電して発光強度の経時変化を測定したところ、発光強度の変化はほとんどなく安定した発光特性が得られた。

【0037】比較のため、NのみをドーパントとしてZnTeバッファ層と活性層を形成した発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードについて発光強度の経時変化を前記測定と同様の条件で測定したところ、本実施形態の発光ダイオードに比較して発光強度が経時的に大きく低下することが明らかとなった。

【0038】以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づいて具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

【0039】本実施形態で説明したZnTe化合物半導体やZnMgSeTe化合物半導体以外にも、ZnTe等の基板に格子整合する系であるZnMgTe、ZnMgSe、BeMgTe、BeMgSeTe、BeZnMgTe、CdZnTe、CdSeTe、CdZnSeTe、CdMgSe等の化合物からなるp型半導体やn型の半導体を形成する場合にも適用できる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、ZnTe系化合物半導体を結晶成長させる際に、Zn格子位置を占める元素で、Zn格子位置を占めたときのエネルギーがZn格子位置に空孔を形成したときのエネルギーよりも安定である第1のドーパント元素(Ag、Cu等)をドーピングするようにしたので、高キャリア濃度で、かつ、結晶欠陥密度の低いZnTe系化合物半導体単結晶を比較的容易に製造することが可能となる。そして、このZnTe系化合物半導体単結晶を基体として用いることにより、信頼性の高い半導体素子を製造することができるという効果を奏する。

(5)

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 賢次
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社日鉱マテリアルズ戸田工場内

(72)発明者 朝日 聡明
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社日鉱マテリアルズ戸田工場内
Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 AB01 BE26 CD01
DA05 DB08 HA02
5F041 CA41 CA49 CA55 CA57 CA58

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.